




Block copolymers of formaldehyde and process for preparing same

Patent number: DE1139974
Publication date: 1962-11-22
Inventor: CLINE EDWARD TERRY
Applicant: DU PONT
Classification:
- international: **C08G2/38; C08G2/00;**
- european: **C08G2/38**
Application number: DE1956P017472 19561128
Priority number(s): USX807589 19551130

Also published as:

 GB807589 (A)
 FR1167847 (A)
 NL109080C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE1139974

Abstract of corresponding document: **GB807589**

Block copolymers comprising 99-10 per cent by weight of one or more polyoxymethylene units, having a molecular weight of at least 4000, chemically united to 1-90 per cent by weight of one or more different polymeric units which have a molecular weight at least 500, are soluble in organic solvents and contain active hydrogen atoms, as determined by the Zerewitinoff method, are made by polymerizing substantially pure formaldehyde in the presence of one or more polymerization initiators in an organic solvent solution of the different polymer. The process may be operated continuously. Block copolymers containing free hydroxyl groups may be acetylated. The different polymer may be polytetramethylene glycol of M.W. 7000, a copolymer of vinyl acetate and crotonic acid, a polymer prepared from polytetramethylene glycol of M.W. at least 500 by cyanoethylation and reduction, a copolymer of methyl methacrylate and vinyloxyethylamine, a copolymer of vinyl acetate and allyl acetoacetate, a copolymer of vinyloxyethylamine and isobutyl methacrylate, a stearic acid or castor oil modified glyceryl triphthalate resin, a polyethylene glycol phthalate, cellulose acetate having a degree of substitution of 2.9, N-isobutylpolyhexamethylene adipamide, polydimethyl siloxane, polydioxane, polythiols, reduced ethylene/carbon monoxide copolymers, reductively aminated ethylene/carbon monoxide copolymers, a copolymer of vinyl acetate and acrylic acid or methacrylic acid, a hydrogenated methyl methacrylate/acrylonitrile copolymer, a hydrogenated butadiene/acrylonitrile copolymer, a hydrogenated styrene/cyanoethylacrylate copolymer or an acrylonitrile/methallylacetoacetate copolymer. Initiators mentioned are the trihydrocarbonphosphines, arsines, and stibenes described in Specification 742,135, the tertiary amine-containing polymers described in Specification 744,336, the metal carbonyls described in Specification 766,524, the metal organic compounds disclosed in Specification 766,629, and the "onium" salts described in Specification 793,673. Dimethyldi-(70 per cent octadecyl, 30 per cent hexadecyl) ammonium acetate is the exemplified initiator. The solvent may be a C5 to C10 alkane, cyclohexane, methyl cyclohexane, of isobutane. The acetylated copolymer may be stabilized by incorporating therein 0.1 per cent of di-beta-naphthyl-p-phenylene diamine and 1 per cent of an alcohol-soluble polyamide. The copolymers may be made into fibres, films, and bristles. Specification 753,299 also is referred to.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



AUSLEGESCHRIFT 1 139 974

P 17472 IVD/39 c

ANMELDETAG: 28. NOVEMBER 1956

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 22. NOVEMBER 1962

1

Aus der französischen Patentschrift 1 088 385 sind hochmolekulare Polyoxymethylene bekannt; die eine hohe Wärmebeständigkeit und Dauerzähigkeit besitzen. Um diese und andere Eigenschaften auf bestimmte Anwendungszwecke abzustimmen, ist es erwünscht, durch Blockpolymerisation eine Modifizierung zu bewirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenblockpolymerisaten, die Polyoxymethyleneinheiten mit einem Molekulargewicht von mindestens 4000 und andere Polymerisat- bzw. Polykondensateinheiten im Gewichtsverhältnis von 99:1 bis 10:90 enthalten, besteht darin, daß man Polymerisations- bzw. Kondensationsprodukte, die ein Molekulargewicht von mindestens 500 und mindestens eine Hydroxyl-, Sulfhydryl-, Carboxyl- oder eine primäre Aminogruppe, jedoch keine tertiären Stickstoffatome aufweisen, und für die Polymerisation von Formaldehyd bekannte Katalysatoren in einem flüssigen Kohlenwasserstoff löst, in die Lösung unter Bewegung bei einer Temperatur von -50 bis $+50^{\circ}\text{C}$ und Atmosphärendruck gasförmigen monomeren Formaldehyd von einer Reinheit von zumindest 99,9% einleitet und die Endgruppen des erhaltenen Polymerisates gegebenenfalls acyliert.

Der Katalysator wird zweckmäßig in Mengen von 0,00001 bis 0,3 Gewichtsprozent des flüssigen Kohlenwasserstoffs angewandt.

Vorzugsweise verwendet man als Polykondensate Polyalkylenglykole.

Es ist bekannt, wasserfreien Formaldehyd bei -20 bis $+30^{\circ}\text{C}$ in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von 0,05 bis 5 Molprozent eines aliphatischen Ketenis und von 0,01 bis 2 Molprozent eines Isocyanates, beides bezogen auf die Menge des Formaldehyds, zu polymerisieren. Hierbei entstehen jedoch keine Blockpolymerisate.

Es ist ferner bekannt, Kondensationsprodukte aus aliphatischen Aldehyden und sekundären Aminen mit Formaldehyd nachzubehandeln. Die zu behandelnden Kondensationsprodukte enthalten jedoch keine Hydroxyl-, Sulfhydryl-, Carboxyl- oder primären Aminogruppen, sondern tertiäre Stickstoffatome, und eignen sich daher nicht zur Herstellung von Blockpolymerisaten gemäß der Erfindung. Außerdem erfolgt die Nachbehandlung bei dem bekannten Verfahren mit wäßriger Formaldehydlösung in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels, so daß sich auch aus diesem Grunde keine hochmolekularen Polyoxymethylenketten bilden können.

Nach einem anderen bekannten Verfahren werden Polyvinylalkohole gemeinsam mit Aldehyden und

Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenblockpolymerisaten

Anmelder:

E.I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter: Dr.-Ing. W. Abitz, Patentanwalt,
München 27, Pienzenauer Str. 28

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 30. November 1955 (Nr. 550 198)

Edward Terry Cline, Wilmington, Del. (V. St. A.),
ist als Erfinder genannt worden

2

solchen Körpern, welche sich mit Aldehyden zu hochmolekularen Körpern kondensieren, behandelt. Falls man dabei als Aldehyd Formaldehyd verwendet, können sich dabei in Anbetracht der Gegenwart der mit dem Aldehyd reagierenden Körper keine hochmolekularen Polyoxymethylenketten bilden, dies um so weniger, als auch in diesem Falle die Umsetzung in Gegenwart von Wasser erfolgt.

Ein weiteres bekanntes Verfahren besteht in der Kondensation von Polyvinylalkohol mit Aldehyden in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines sauren Katalysators und führt zu einem in dem organischen Lösungsmittel löslichen Produkt. Auch hier wird mit wäßriger Formaldehydlösung gearbeitet, so daß keine in dem organischen Reaktionsmedium unlöslichen Polyoxymethylenblockpolymerisate entstehen können.

Bekannt ist ferner die Kondensation der Hydroxylgruppen eines Alkydharzes mit Aldehyden, und zwar vorzugsweise mit aromatischen Aldehyden, um den Hydroxylgruppengehalt des Alkydharzes durch Acetalisierung zu vermindern.

Ein anderes bekanntes Verfahren betrifft die Herstellung von Kondensationsprodukten, indem man hochmolekulare Verbindungen, die die Reste von β -Ketosäuren enthalten, mit Aldehyden umsetzt. Als Aldehyde kommen dabei außer Formaldehyd auch Acetaldehyd, Crotonaldehyd oder Furfurol in Betracht. Arbeitet man mit Formaldehyd, so wird dieser

bei dem bekannten Verfahren in Form einer alkoholischen Lösung von Paraformaldehyd eingesetzt. Infolgedessen können sich auch bei diesem Verfahren keine hochmolekularen Polyoxymethylenketten bilden.

Schließlich ist ein Verfahren zur Herstellung von normalen Mischpolymerisaten durch Umsetzung von Aldehyden mit Polyacylderivaten von β -Ketocarbonsäuren bekannt. Das Verfahren kann z. B. mit Crotonaldehyd oder Butyraldehyd durchgeführt werden und liefert keine Blockpolymerisate.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens leitet man zweckmäßig monomeren Formaldehyd bei Atmosphärendruck durch Reinigungsvorlagen, die auf -15°C gehalten werden, und dann in den Kopf eines Reaktionsgefäßes ein, das auf Raumtemperatur gehalten wird und eine Lösung eines Erregers für die Formaldehydpolymerisation und eines eine Hydroxyl-, Sulfhydryl-, Carboxyl- oder eine primäre Aminogruppe enthaltenden Polymerisats oder Polykondensats in Cyclohexan enthält, die stark gerührt wird. Das Polyoxymethylenblockpolymerisat sondert sich aus der Lösung bei seiner Entstehung ab, wird bei Raumtemperatur abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Die Polymerisation kann stetig durchgeführt werden, indem man stetig Formaldehyd, das Polymerisat oder Polykondensat sowie frisches Reaktionsmedium und Katalysator in die Polymerisationszone einleitet und daraus gleichmäßig die sich bildende Aufschlammung abzieht.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte sind Blockpolymerisate, da ihre Polymerisatkette aus Segmenten oder Blöcken aus Polyoxymethylenketten und solchen aus Ketten des anderen Polymerisats bzw. Polykondensats besteht.

Bevorzugt werden diejenigen Blockpolymerisate, die man aus Formaldehyd und Polymerisaten bzw. Polykondensaten erhält, die zwei reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten. Diese Kombination von Reaktionsteilnehmern führt zur Bildung linearer, löslicher Blockpolymerisate. Typische Beispiele für solche Polykondensate sind die Polyglykole.

Die gemäß der Erfindung erhaltenen Blockpolymerisate kennzeichnen sich durch eine gute Zähigkeit, Wärmebeständigkeit und Plastizität, die sie zu wertvollen Kunststoffen machen. Die durch Mischpolymerisation von Formaldehyd in Gegenwart von Polyglykolen erhaltenen Blockpolymerisate vereinigen Klarheit, Biegsamkeit und Wärmebeständigkeit in sich, was sie besonders geeignet zur Herstellung von Filmen und Tafeln macht.

Wenn die Blockpolymerisate restliche Hydroxylgruppen enthalten, werden sie zweckmäßig acyliert, da hierdurch ihre Wärmebeständigkeit verbessert wird.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile, wenn nichts anderes angegeben, Gewichtsteile.

Beispiel 1

a) Reinigung von Formaldehyd nach einem nicht beanspruchten Verfahren

Aus dem Halbformal von Cyclohexanol wird hochgereinigter, gasförmiger monomerer Formaldehyd hergestellt, indem man das Halbformal mit einer Geschwindigkeit von etwa 15 Teilen je Minute in ein isoliertes Gefäß pumpt, das genügend erhitzt wird, um es zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt zu halten. Die durch Zersetzung des Halbformals gebildeten,

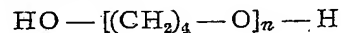
Formaldehyd, Cyclohexanol und verschiedene unreinigungen, wie Wasser, enthaltenden Dämpfe werden etwa 0,76 m in einem isolierten Rohr nach oben, dann durch einen wassergekühlten Kollondensator nach unten und danach durch einen Kondensator mit gerader Bohrung geleitet, der die Kühlung durch im Mantel zirkulierendes Aceton auf -15°C erfolgt. Das sich am Boden des Kondensators sammelnde Kondensat wird einer Destilliereinrichtung zugeführt.

Die Dämpfe werden dann aufwärts durch einen Kolbenkondensator geleitet, dessen Innenwände im Gegenstrom nach unten fließendem Heptan bedeckt sind, das durch Hindurchleiten durch eine Säule aus Siliciumdioxidgelee getrocknet ist. Das gewaschene Gas wird dann durch ein Gefäß geführt, das in einem Eis-Wasser-Bad gekühlt wird, um den Hauptanteil im Wäscher aufgenommenen Heptans zu entfernen. Schließlich leitet man das Gas durch drei U-Rohre, die auf -15°C gekühlt werden und mit Drahtnetz aus rostfreiem Stahl gefüllt sind. Diese gesamte Einrichtung besteht aus Glas oder ist mit Glas ausgekleidet und wird vor dem Zusammenbau durch Erhitzen gereinigt und nach dem Zusammenbau mit trockenem Stickstoff gespült, um Wasser auszuschließen.

b) Blockpolymerisation

Das nach dem obigen Verfahren gereinigte Formaldehydgas wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 3 Teilen je Minute in den Kopf eines mit Leitblech versehenen Polymerisationsgefäßes eingeleitet, dessen flüssiger Inhalt durch einen Rührer in heftiger Bewegung gehalten wird. Eine am Gefäß vorgesehene Abableitung führt zuerst zu einer leeren Vorlage und von dieser zu einer teilweise mit einer inerten Flüssigkeit gefüllten zweiten Vorlage, in welcher abströmendes Gas durch die Flüssigkeit entweichen kann. Die letztere Vorlage zeigt die Geschwindigkeit an, mit welcher das Gas im Polymerisationsgefäß absorbiert wird.

Bevor das Polymerisationsgefäß mit der restlichen Anlage verbunden wird, beschickt man es mit 467 Teilen Cyclohexan, das durch Hindurchleiten durch eine Säule aus Siliciumdioxidgelee frisch gereinigt ist. Man setzt dem Gefäß 10 Teile im Vakuum getrocknetes Polytetramethylenglykol,



von einem Molekulargewicht von 7000 (berechnet aus der Hydroxylzahl) zu. Vom Gefäß werden 78 Teile Lösungsmittel abdestilliert, um Spuren an Wasser zu entfernen. Dann wird das Gefäß gekühlt und an die oben beschriebene restliche Anlage angeschlossen.

Das Gefäß befindet sich in einem Wasserbad von 25°C , das zur Lenkung der Reaktionstemperatur dient. Man beginnt zu rühren und spritzt in das Reaktionsmedium als Polymerisationsinitiator 0,0005 Teile eine Lösung von Dimethyldi-(70% octadecyl, 30% heptadecyl)-ammoniumacetat in Cyclohexan ein, sobald das Reaktionsmedium mit Formaldehyd gesättigt ist. Was an der zweiten Vorlage zu erkennen ist. I. Absorption des gasförmigen Formaldehyds erfolgt schnell, daß der Rührer während der folgenden 2 Minuten nur teilweise betrieben wird, um zu verhindern, daß die Flüssigkeit in der zweiten Vorlage die leere erste Vorlage zurückgesaugt wird. 14 Minuten nach Zusatz des als Erreger verwendeten quartären Ammoniums wird das Polymerisationsgefäß abgetrennt.

und die Aufschlammung des Mischpolymeren in Cyclohexan abfiltriert.

Der Filterkuchen wird mit Aceton gewaschen und dann mehrere Stunden stetig mit Aceton ausgezogen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet; man erhält 34 Teile. Es ergibt analytisch 47,23% Kohlenstoff, was einem Gehalt an Polytetramethylenglykol von 27,1% entspricht.

c) Acetylierung

Ein anderer Anteil des Produktes wird in Lösung acetyliert. Zu diesem Zweck setzt man ihm unter Rühren 18 Teile (je Teil Mischpolymeres) Essigsäureanhydrid zu, das 0,04% wasserfreies Natriumacetat enthält. Diese Behandlung erfolgt unter Stickstoff bei einem Gesamtstickstoffdruck von etwa 1,9 at in einer geschlossenen Anlage und unter Rückflußbedingungen, bis das Polymere gelöst ist. An diesem Punkt zeigt ein Thermometer, das in einem in die Lösung reichenden Einsatz angeordnet ist, 148°C an. Man entläßt den überschüssigen Stickstoffdruck und setzt Erhitzen und Rühren unter Stickstoff und unter Rückflußbedingungen bei 1 at fort. 30 Minuten, nachdem das Gemisch erstmalig 138°C erreicht hat, wird das Polymere durch Vakuumanwendung rasch aus der Lösung ausgefällt, dann filtriert, gründlich mit Aceton, Wasser und erneut Aceton gewaschen und schließlich stabilisiert, indem man ihm 0,1% Di- β -naphthyl-p-phenylendiamin und 1% eines Gemisches alkohol-löslicher Polyamide einverleibt. Die Ausbeute an Mischpolymerem beträgt 98%.

d) Eigenschaften

Das acetylierte Mischpolymere hat eine innere Viskosität von 1,3 (bestimmt bei 60°C in einer 0,5%igen Lösung in p-Chlorphenol, die 2% α -Pinen enthält). Weitere Eigenschaften des acetylierten Produktes und anderer, in entsprechender Weise hergestellter Ansätze sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I

Eigenschaften	Formaldehydblockpolymerisat	Polyoxymethylen (Kontrollprobe)
Wärmebeständigkeit bei 222°C (bestimmt in der Injektionsspritze) 222°C, cm ³ /g, in 10 bis 20 Minuten	2 bis 4	2,5
Fließzahl, Gramm mit je 10 Minuten		
bei 5 Minuten	0,2 bis 2,2	2,1
bei 10 Minuten	0,2 bis 2,2	2,1
Kristallinität, %	40	65
Filmsprödigkeitstemperatur, °C	—105 bis —120	—80 bis —110
Klarheit	gut	schlecht
Schmelzpunkt, °C		
Anfangs-	138; 162	173
Haupt-	170	—
End-	178	178

Die Wärmebeständigkeit bei 222°C wird folgendermaßen bestimmt. Bei diesem Versuch wird durch

2minütiges Kaltpressen bei Raumtemperatur unter einem Gesamtdruck von 5443 kg aus 0,6 bis 0,7 g trockenem Polymerem eine Scheibe von 19,1 mm Durchmesser gepreßt. Die Scheibe wird zunächst in einer trocknen Flasche aufbewahrt und dann in eine 50-cm³-Injektionsspritze eingebracht. Die Injektionsspritze wird mit Stickstoff gespült und zum Teil mit einem gegen Oxydation und Wärmeeinwirkung beständigen Siliconöl von einem Gefrierpunkt von —50°C und einer Viskosität von 149 cSt bei 25°C gefüllt. Man preßt das Öl bis auf etwa 5 cm³ aus und verschließt das Ende der Spritze mit einem Polytetrafluoräthylenpfropfen. Die Injektionsspritze wird dann in ein Dampfbad von 222°C eingebracht und in Zeitabständen das Volumen des aus der Scheibe entwickelten Gases bestimmt, indem man die Bewegung des Spritzenkolbens abliest. Die Ergebnisse werden in cm³ Gas ausgedrückt, das in bestimmten Zeiträumen aus 1 g Polymerem entwickelt wird. Werte von weniger als 5 im Zeitraum von 10 bis 20 Minuten zeigen eine hohe Wärmebeständigkeit an. Diese Ergebnisse werden nur erzielt, wenn die Polymeren in der oben beschriebenen Weise acetyliert und stabilisiert sind.

Die Fließzahl wird in einem Preßversuch bestimmt, bei welchem etwa 6 g Polymeres in einem Zylinder auf 200°C erhitzt werden. Der Zylinder ist am Boden mit einer Düse von 1,049 mm Durchmesser und einer Länge von 4,013 mm, ferner mit einem dicht passenden Kolben von einem Durchmesser von 9,474 mm ausgestattet. Der Kolben wird auf eine Gesamtmasse von 5060 g belastet. Die Düse wird die ersten 4½ Minuten mit einem Polytetrafluoräthylenpfropfen verschlossen. Dann wird der Pfropfen entfernt und das Polymere, das im Zeitraum von 5 bis 10 Minuten nach Versuchsbeginn ausgepreßt wird, in Abständen von 1 Minute abgeschnitten und gewogen. Das Gewicht des Polymeren, das zwischen 5 und 6 Minuten ausgepreßt wird, trägt man graphisch gegen die Zeit auf. Diese wird gemittelt, d. h. als 5,5 Minuten aufgetragen. Die anderen ausgepreßten Anteile werden in entsprechender Weise ausgezeichnet und die erhaltenen Punkte durch eine Kurve verbunden. Aus der Kurve liest man die Fließgeschwindigkeit bei 5 und 10 Minuten ab. Diese Werte werden dann mit 10 multipliziert, wodurch man die sogenannten Fließzahlen erhält, die in Gramm je 10 Minuten bei 5 bzw. 10 Minuten ausgedrückt werden. Polymere mit Fließzahlen in der Größenordnung von 2 eignen sich gut zum Spritzgießen.

Die Kristallinität wird mit einem Röntgenspektrometer bestimmt, das die Reflexionen der kristallinen und amorphen Anteile des Polymeren aufgezeichnet. Man bestimmt die unter den kristallinen und amorphen Scheiteln befindlichen Flächen und errechnet aus den erhaltenen Werten die Kristallinität in %. Für diese Bestimmung werden bei 190°C Filme gepreßt und vor Entfernung aus der Presse langsam auf 150°C abkühlen gelassen. Die Kristallinität eines Polyoxymethylenhomopolymeren beträgt unter diesen Bedingungen selten weniger als 65%. Der Wert von 40% für die erfindungsgemäßen Blockmischpolymeren zeigt eine wesentliche Senkung der Kristallinität im Vergleich zu Polyoxymethylen.

Die Filmsprödigkeitstemperatur wird ermittelt, indem man einen Flimstreifen nacheinanderfolgend auf immer tiefere Temperaturen abkühlt und unter sorgfältig gelenkten Bedingungen zwischen den Backen einer übergroßen, federbelasteten Wäscheklammer

faltet. Das Falten erfolgt, indem man die Backen während des Abkühlens sich gleichmäßig und langsam schließen läßt. Die Temperatur, bei welcher etwa die Hälfte der Streifen einer Versuchsreihe bricht, wird als die Filmsprödigkeitstemperatur bezeichnet. Der zu dieser Prüfung verwendete Film wird hergestellt, indem man 1,15 g im Vakuum getrocknetes Polymeres in einer Stabform von 63,5 · 127,0 mm bei einem Gesamtdruck von 18144 kg 1,5 Minuten preßt. Der Stab wird in einen Filmrahmen von 47,7 · 63,5 · 0,25 mm Dicke eingebracht und zwischen Aluminiumfolien in einer auf 195°C aufgeheizten Presse 1,5 Minuten unter einem Gesamtdruck von 18144 kg gepreßt. Die Presse wird mit Wasser gekühlt und der Film entnommen. Spritzgießlinge, die aus Polymeren mit einer Filmsprödigkeitstemperatur von weniger als -70°C hergestellt sind, besitzen eine hohe Zähigkeit und eignen sich dementsprechend für die verschiedensten Verwendungszwecke.

Der Schmelzpunkt wird mittels eines Mikroskops bestimmt, das mit einem Heitzisch und gekreuzten Nicolprismen ausgestattet ist.

Weitere Eigenschaften von aus dem acetylierten und stabilisierten Produkt hergestellten Filmen und Stäben sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle II
Filme

Eigenschaften	Formaldehydblockpolymerisat	Polyoxymethylen (Kontrollprobe)
Reißfestigkeit, g/mm	29,53	15,75
Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, g/m ² /Tag/mm	305	13 bis 51
Schlagzähigkeit, kg·cm/mil*)	12,4	5
Modul, kg/cm ²	4781	28 123
Festigkeit, kg/cm ²	211	422 bis 703
Dehnung, %	22	4 bis 10

*) 1 mil = 0,0254 mm

Tabelle III
Stäbe

Eigenschaften	Formaldehydblockpolymerisat	Polyoxymethylen (Kontrollprobe)
Formungsverfahren	Pressung	Spritzguß
Izod-Kerbschlagzähigkeit, m kg/cm	0,26	0,15
Rockwell-Härte	R 69	R 120
Streckgrenze, kg/cm ²	359	703
Festigkeit, kg/cm ²	336,8	667,9
Dehnung, %	20 bis 140	95
Wasseraufnahme in % bei einer relativen Feuchtigkeit von 50% und einer Temperatur von 23°C	0,23	0,13

Beispiel 2

Ein Polymerisationsgefäß der im Beispiel 1 beschriebenen Art wird mit 8,5 Teilen eines Vinylacetat-mischpolymeren beschickt, das 5% Crotonsäure ent-

hält. Spuren an Wasser werden aus dem Mischpolymeren entfernt, indem man den Kolben bei einer Temperatur von 100 bis 110°C 3 Stunden auf 0,2 Druck evakuiert. 528 Teile Benzol von Reagenzrein werden durch eine Säule von Siliciumdioxidgele und direkt in den Polymerisationskolben eingeführt. Vom Kolben werden 88 Teile Flüssigkeit abdestilliert, um den Wassergehalt noch weiter zu senken.

Der Kolben wird auf Raumtemperatur gekühlt, dann an den im Beispiel 1 beschriebenen Generator für monomeren Formaldehyd angeschlossen. Man setzt den Rührer in Betrieb und spritzt in 3 Minuten in denen das Reaktionsmedium mit Formaldehyd gesättigt wird, 0,0005 Teile des quaternären Ammoniumregens von Beispiel 1 ein. In den nächsten 10 Minuten wird weitergerührt und stetig in den Kolben Formaldehyd eingeleitet, wobei man den Kolben von außen in einem Wasserbad auf 2°C kühlt.

Die entstehende Aufschlammung wird filtriert, Filterkuchen mit Aceton gewaschen und mehrere Stunden stetig mit Aceton ausgezogen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet und dreimal mit Wasser von 60 bis 80°C gewaschen, um Spuren an zurückgebliebenem, nicht umgesetztem Vinylacetat-Crotonsäure-Mischpolymerem zu entfernen. Das Produkt wird dann mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 24 Teile. Es ergibt sich 45,06% Kohlenstoff, was einem Gehalt an Vinylacetat-Crotonsäure-Mischpolymerem von 32% entspricht.

Ein anderer Anteil des Formaldehydmischpolymeren wird gemäß Beispiel 1 acetyliert und mit 0,1 Di-β-naphthyl-p-phenylendiamin stabilisiert. Das acetylierte Gut besitzt eine innere Viskosität von 0,5 (bestimmt bei 60°C in einer 0,5%igen Lösung in p-Chlorphenol, die 2% α-Pinen enthält). Fließzahl von 1,7 und 1,3 g je 10 Minuten bei 5 bzw. 10 Minuten und eine Wärmebeständigkeit bei 222°C von 46 bis 100 Minuten. Während eines 5minütigen Film-Preßversuches bei 200°C, bei welchem 0,5 Polymeres bei einem Gesamtdruck von 1361 kg zwischen Aluminiumfolien verpreßt werden, verliert acetylierte Material 4,4% seines Gewichtes im Vergleich mit 0,22% bei den Mischpolymeren gemäß Beispiel 1 und mit Werten bis zu 1,4 für Kontrollproben eines Polyoxymethylenhomopolymeren.

Durch Pressung bei 190°C erhält man aus dem acetylierten Produkt einen zähen Film. Ein Film einer Dicke von 0,076 mm kann von Hand um 180° gefaltet werden, ohne zu brechen.

Beispiel 3

Ein Polymerisationsgefäß wird mit 3,4 Teilen eines polymeren Substanz beschickt, die primäre Amin-Endgruppen enthält. Dieses Aminopolymere ist durch Cyanäthylierung und Reduktion von Polytetramethylenglykol hergestellt und besitzt ein Neutralisationsäquivalent von 1700. Spuren an Wasser und flüchtige Stoffen werden aus dem Gefäß entfernt, indem man bei einer Temperatur von 100 bis 110°C auf einen Druck von etwa 0,2 mm evakuiert. 467 Teile Cyclohexan werden durch eine Säule von Siliciumdioxidgele geleitet und direkt in das Polymerisationsgefäß eingeführt. Wie in den vorstehenden Beispielen werden 78 Teile Flüssigkeit abdestilliert. Der Kolben wird dann auf Raumtemperatur gekühlt und an den

Beispiel 1 beschriebenen Formaldehydgenerator angeschlossen.

Man setzt den Rührer in Betrieb und leitet 10 Minuten lang Formaldehyd ein, wobei eine Polymerisation erfolgt, ohne jedoch wie in den vorstehenden Beispielen einen quartären Ammoniumerregers zuzusetzen. Das gebildete Polymere wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und dann stetig mehrere Stunden mit Aceton ausgezogen. Das Mischpolymere wird im Vakuum getrocknet; man erhält 20 Teile; es ergibt 10 analytisch 42,58% Kohlenstoff, was einem Gehalt an Comonomerem von 9,7% entspricht.

Ein anderer Anteil des Produktes wird wie im Beispiel 1 acetyliert und wie im Beispiel 2 stabilisiert. Das acetylierte Material besitzt eine innere Viskosität in p-Chlorphenyl von 1,41 (wie in den vorstehenden Beispielen bestimmt). Seine Fließzahlen bei 5 bzw. 10 Minuten betragen 1,5 je 10 Minuten bzw. 7,3 g je 10 Minuten; seine Wärmebeständigkeit bei 222°C (Injektionsspritze) beträgt zwischen 0 und 10 Minuten 20 38 cm³/g. Es verliert bei dem im Beispiel 2 beschriebenen Filtest bei 200°C in 5 Minuten und unter einem Druck von 1361 kg 4,1% seines Gewichtes. Ein bei 190°C gepreßter 0,0508-mm-Film ist, wie die im Beispiel 2 beschriebene Falzprobe zeigt, zäh.

Beispiel 4

Man beschickt ein Polymerisationsgefäß mit 4 Teilen eines Methylmethacrylat-Vinyloxyäthylamin-Mischpolymeren von einem Neutralisationsäquivalent von 4100. 527 Teile Benzol von Reagenzreinheit werden durch eine Säule von Siliciumdioxidgeleitet und direkt in das Polymerisationsgefäß eingeführt. Wie im vorstehenden Beispiel beschrieben, werden aus dem Gefäß 88 Teile Flüssigkeit abdestilliert. Das 35 Gefäß wird auf Raumtemperatur abgekühlt und an den im Beispiel 1 beschriebenen Formaldehydgenerator angeschlossen.

Man setzt den Rührer in Betrieb und leitet 11 Minuten lang Formaldehyd ein. Das Gefäß wird dabei 40 in einem Wasserbad auf 26°C gekühlt. Das sich bildende Polymere wird wie im Beispiel 1 beschrieben abfiltriert und mit Aceton gewaschen und ausgezogen. Das ausgezogene Polymere wird im Vakuum getrocknet; man erhält 25,4 Teile. Es ergibt analytisch 41,70% Kohlenstoff, was einem Gehalt an Comonomerem von 8,6% entspricht. In der im Beispiel 2 beschriebenen Filmprüfung (200°C, 5 Minuten und 1361 kg) tritt kein Gewichtsverlust auf, und die Wärmebeständigkeit bei 222°C beträgt 12 cm³/g bei 10 bis 50 20 Minuten. Seine innere Viskosität in p-Chlorphenol beträgt 1,96; es kann in einen zähen Film verformt werden.

Beispiel 5

Ein Polymerisationsgefäß wird mit 10 Teilen eines Polytetramethylenglykols von einem Molekulargewicht von etwa 7000 (bestimmt aus der Hydroxylzahl) beschickt und bei 100 bis 110°C 4 Stunden auf etwa 0,2 mm evakuiert. Das Gefäß wird dann gekühlt; 60 hierauf leitet man 467 Teile Cyclohexan ein, das frisch durch eine Säule von Siliciumdioxidgeleitet wurde. Aus dem Gefäß werden, wie früher beschrieben, 78 Teile Flüssigkeit abdestilliert. Das Gefäß wird dann gekühlt und an den Formaldehydgenerator von Beispiel 1 angeschlossen; der Generator wird jedoch nur mit etwa 75% der Geschwindigkeit von Beispiel 1 beschrieben.

Man schaltet den Rührer ein und spritzt nach 5 Minuten 0,002 Teile des quartären Ammoniumerregers von Beispiel 1 ein. Rühren und Einführung des Formaldehyds werden 10 Minuten fortgesetzt. Das 5 Polymerisationsgemisch wird filtriert und der Filterkuchen mehrere Stunden stetig mit Aceton ausgezogen. Das ausgezogene Gut wird im Vakuum getrocknet; man erhält 14 Teile. Es ergibt analytisch 54,21% Kohlenstoff, was einem Gehalt an Polytetramethylenglykol von 53% entspricht. Die innere Viskosität beträgt nach Acetylierung 0,9.

Ein anderes, in entsprechender Weise hergestelltes Blockpolymeres ergibt analytisch 52,80% Kohlenstoff, was einem Gehalt an Comonomerem von 48,0% entspricht. Nach der Acetylierung beträgt die innere Viskosität in p-Chlorphenol 1,04, die Filmsprödigkeitstemperatur -118°C, die Wärmebeständigkeit bei 222°C (Injektionsspritze) 11 cm³/g zwischen 10 und 20 Minuten und 6,7 cm³/g zwischen 80 und 90 Minuten und die Fließzahl 15 g je 10 Minuten bei 5 Minuten. Sein Gewichtsverlust bei dem Filmpreßtest bei 200°C beträgt in 5 Minuten unter einem Druck von 1361 kg 0,60%.

Beispiel 6

Ein Polymerisationsgefäß wird mit 6,25 Teilen eines Vinyloxyäthylamin - Isobutylmethacrylat - Mischpolymeren von einem Neutralisationsäquivalent von 3160 sowie mit 527 Teilen Benzol von Reagenzreinheit beschickt, welch letztgenanntes frisch durch eine Säule von Siliciumdioxidgeleitet wurde. Wie oben beschrieben werden aus dem Gefäß 88 Teile Flüssigkeit abdestilliert, um Spuren an Wasser zu entfernen. Das 35 Gefäß wird dann gekühlt und, wie im Beispiel 1 beschrieben, an einen Formaldehydgenerator angeschlossen.

Der Rührer wird eingeschaltet; nach 5 Minuten werden 0,0005 Teile des quartären Ammoniumerregers von Beispiel 1 eingespritzt. Man leitet Formaldehyd ein und rührt weitere 7 Minuten, wobei das 40 Reaktionsgefäß in einem Wasserbad von 29°C gekühlt wird. Während dieser Zeit erfolgt die Gasabsorption so rasch, daß der Rührer nur teilweise betrieben wird. Das Reaktionsgemisch wird sehr dick. Wie oben beschrieben, wird es filtriert, mit Aceton gewaschen und stetig mit Aceton ausgezogen. Das Polymere wird im Vakuum getrocknet; man erhält 26 Gewichtsteile. Es ergibt analytisch 41,04% Kohlenstoff, was einem Gehalt an Comonomerem von 3,8% entspricht.

Ein anderer Anteil des Produktes wird wie im Beispiel 1 acetyliert und wie im Beispiel 2 stabilisiert. Das acetylierte Material hat eine innere Viskosität in p-Chlorphenol von 2,4, Fließzahlen von 0,1 und 0,1 g je 10 Minuten bei 5 bzw. 10 Minuten und eine Wärmebeständigkeit bei 222°C von 10,1 cm³/g zwischen 10 und 20 Minuten. Es verliert bei dem im Beispiel 2 beschriebenen Filmpreßversuch (200°C, 5 Minuten, 1361 kg) nur 0,16% seines Gewichtes. Ein bei 190°C gepreßter Film von 0,1016 mm Dicke ist zäh. Die 55 Filmsprödigkeitstemperatur dieses Materials (bestimmt wie im Beispiel 1) beträgt -70°C.

Bei Wiederholung von Beispiel 1 unter Verwendung eines mit Rizinusöl modifizierten Glyceryltriphthalharzes als Comonomerem erhält man ein Mischpolymeres, von dem ein Teil in Benzol löslich, der andere dagegen unlöslich ist. Der benzolunlösliche Teil hat eine innere Viskosität in p-Chlorphenol von 2,4, eine Fließzahl von 0,4 und eine Wärmebeständig-

keit bei 222°C von 16,4 cm³/g zwischen 10 und 20 Minuten. Das Produkt ergibt analytisch 47,32% Kohlenstoff, was einem Alkydharzgehalt von 25,5% entspricht. Der benzollösliche Teil ergibt analytisch 66,5% Kohlenstoff, was einem Formaldehydgehalt von etwa 8% entspricht.

Produkte von stark unterschiedlichem Molekulargewicht werden auch erhalten, wenn man als Comonomeres bei dem Verfahren gemäß Beispiel 1 ein mit Stearinsäure modifiziertes Glyceryltriphthalatharz, Polyäthylenglykolphthalat, Celluloseacetat von einem Substitutionsgrad von 2,9, N-Isobutylpolyhexamethylenadipamid, ein Silicon (Polydimethylsiloxan) und Polydioxolan verwendet.

Als Comonomere können bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte diejenigen Polymeren Verwendung finden, die chemisch von Polyoxymethylen verschieden, in organischen Lösungsmitteln löslich sind, ein Molekulargewicht von zumindest 500, vorzugsweise 1000 besitzen und (bestimmt nach Zerewitinoff, Ber., 40, S. 2026 [1927]; J. Am. Chem. Soc., 49, S. 3181. [1927]) aktive H-Atome enthalten. Beispiele für solche Polymere sind auch andere Polyglykole als Polymethylenglykol, z. B. Polyäthylenglykol und Polybutylenglykole, Polythiole, z. B. Polybutylen-thiole, reduzierte Äthylen-Kohlenmonoxyd-Mischpolymere, reduktiv aminierte Äthylen-Kohlenmonoxyd-Mischpolymere, Vinylacetat-Acrylsäure- und Vinylacetat-Methacrylsäure-Mischpolymere, reduzierte Methylmethacrylat-Acrylnitril-Mischpolymere, Methylacrylat-Vinylalkoxypropylamin-Mischpolymere, reduzierte Butadien-Acrylnitril-Mischpolymere, und reduzierte Styrol-Cyanäthylacrylat-Mischpolymere.

Im allgemeinen kann in den erfindungsgemäß hergestellten Blockpolymerisaten das Gewichtsverhältnis von Formaldehyd zu Comonomerem zwischen etwa 99:1 und etwa 10:90 liegen.

In der Praxis wird das Comonomere im Reaktionsmedium gelöst und der Formaldehyd in den Raum oberhalb der gerührten Lösung eingeleitet. Man kann jedoch auch das Formaldehyd in die gerührte Lösung des Comonomeren einspritzen.

Die Menge des Reaktionsmediums kann das 1,5- bis 1000- oder Mehrfache des Gewichtes des monomeren Formaldehyds betragen, der polymerisiert wird, was unter anderem davon abhängt, ob man absatzweise oder stetig arbeitet. Da gute Ergebnisse erhalten werden, wenn das Gewicht des Reaktionsmediums das etwa 4- bis 100fache des der Polymerisation unterliegenden Formaldehyds beträgt, wird gewöhnlich das Reaktionsmedium in dieser Menge verwendet.

Die Polymerisation wird in Gegenwart bekannter Erreger für die Polymerisation von Formaldehyd zu Polyoxymethylen bewirkt. Beispiele für solche Erreger sind die drei Kohlenwasserstoffsubstituenten aufweisenden Phosphine, Arsine und Stibine, tertiäre Aminogruppen enthaltende Polymerisate, ferner Metallcarbonyle, metallorganische Verbindungen und Oniumsalze einschließlich quaternärer Salze und quaternärer Phosphoniumsalze. Vorzugsweise werden als Erreger quaternäre Ammoniumcarboxylate verwendet.

Wie die Beispiele zeigen, ergibt die Acetylierung eine verbesserte Wärmebeständigkeit; das Polymerisat wird daher im allgemeinen dieser Nachbehandlung unterworfen, wenn sein Anwendungszweck Beständigkeit gegen Wärmeeinwirkung erfordert.

Die Polymerisation des Formaldehyds kann bei sehr niedrigen Temperaturen, wie dem Gefrierpunkt des

Reaktionsmediums, aber auch bei hohen Temperaturen, wie dem Siedepunkt desselben, erfolgen. jeweils zu wählende Temperatur hängt von Erreger, dem Reaktionsmedium und anderen Bedingungen ab. Man wählt diejenige Temperatur, welcher sich das Formaldehydpolymer rasch bildet und der geringste apparative Aufwand erforderlich ist. In der Regel liegen diese Bedingungen im Bereich -50 bis +50°C vor; dieser Bereich wird bevorzugt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann monomeres Formaldehyd beliebiger Herkunft verwendet werden. Eine zweckmäßige Methode zur Gewinnung monomeren Formaldehyds besteht in der Pyrolyse von α -Polyoxymethylen oder einem Halbformat. In jedem Falle soll der monomere Formaldehyd vor der Einführung in die Polymerisationszone in der Beispiel 1 beschrieben oder auf eine andere Weise gründlich gereinigt werden, um die Wasserkonzentration zu senken und alle anderen Verunreinigungen auf weniger als 0,1% zu entfernen.

Das Reaktionsmedium ist zweckmäßig ein Nitril-Lösungsmittel für das Formaldehydblockpolymer. aber Lösungsmittel für das vorgeformte Polymer. Man wählt ferner ein solches Medium, das unter gewählten, bei der Polymerisation verwendeten Temperaturen flüssig bleibt und im wesentlichen wasserlöslich ist. Die C₅-C₁₀-Alkane und Gemische derselben stellen die bevorzugten Reaktionsmedien dar, da sie leicht verfügbar und billig sind und den oben genannten Anforderungen genügen. An Stelle dieser Alkane kann man andere gesättigte Kohlenwasserstoffe verwenden, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Isobutan u. dgl.

Wie oben beschrieben, ist die Struktur der gerührten Erfindung erhaltenen Blockpolymerisaten nicht bekannt, es wird aber angenommen, daß sie aus Segmenten oder Blöcken der aktiven Wasserstoff haltenden Polymerenstruktur bestehen, an welchen Formaldehydketten angebaut sind.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Blockpolymerisate liefern zähe klare Tafeln und Formlinge, insbesondere Gebilde in Art von Fasern, Filmen und Borsten, und andere Gebilde. Diese Formaldehydmischpolymere besitzen eine hohe Wärmebeständigkeit und Dauerhaftigkeit bei Alterung. Sie stellen damit wertvolle technische Kunststoffe dar und sind die ersten bekannten Blockpolymeren, die als Einheiten eine Polyoxymethylenkette enthalten.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenblockpolymerisaten, die Polyoxymethylen-einheiten mit einem Molekulargewicht von mindestens 4000 und andere Polymerisat- bzw. Polymerisations-einheiten im Gewichtsverhältnis von 99:1 bis 10:90 enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymerisations- bzw. Kondensationsprodukte, die ein Molekulargewicht von mindestens 500 und mindestens eine Hydroxyl-, Sulfhydryl-, Carboxyl- oder eine primäre Aminogruppe, jedoch keine tertiären Stickstoffatome aufweisen und die Polymerisation von Formaldehyd bekannter Katalysatoren in einem flüssigen Kohlenwasserstoff löst, in die Lösung unter Bewegung bei einer Temperatur von -50 bis +50°C und Atmosphärendruck gasförmigen monomeren Formaldehyd einer Reinheit von zumindest 99,9% einleitet u

die Endgruppen des erhaltenen Polymerisates gegebenenfalls acyliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polykondensate Polyalkylenglykole verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 542 286, 717 169,
737 630, 895 217, 897 485, 910 594;
französische Patentschriften Nr. 819 577, 1 088 385;
5 USA.-Patentschrift Nr. 2 296 249.

THIS PAGE BLANK (USPTO)